はじめに

みなさん，こんにちは。
スタンダードレベル化学理論編では，化学の基礎から標準の問題を扱います。
少し余力のある方は，同じ単元のトップ＆ハイレベルの問題にもチャレンジしてみてくださいね。

最後まであきらめず，やり抜きましょう。
応援しています。

坂田　薫

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

目次

第６章　溶液

第13講　溶解度積

第14講　気体の溶解度

第15講　希薄溶液の性質

第７章　酸と塩基

第16講　酸・塩基①

第17講　酸・塩基②

第18講　酸・塩基平衡

第８章　酸化還元・電気化学

第19講　酸化還元①

第20講　酸化還元②

第21講　電池①

第22講　電池②

第23講　電気分解①

第24講　電気分解②

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

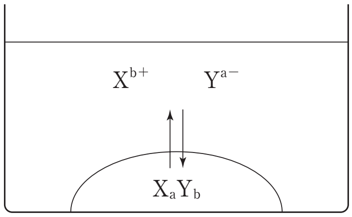
第13講　溶解度積

1　固体の溶解平衡

(3)　溶解度積（難溶性物質）

(i)　溶解度積

X_aY_b(固) $\rightleftarrows$ aX^{b+} ＋ bY^{a-} において



$$K = \frac{[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b}{[X_aY_b(固)]}$$

固体の濃度は一定なので，

$$K[X_aY_b(固)] = \underset{溶解度積}{\underbrace{K_{sp}}} = [X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b$$

※沈殿の有無判定

溶液中の X^{b+} と Y^{a-} の濃度の積を溶解度積 K_{sp} と比較する。

$[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b \ < \ K_{sp}$ ……　沈殿なし

$[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b \ = \ K_{sp}$ ……　飽和溶液（沈殿が生じる瞬間）

$[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b \ > \ K_{sp}$ ……　沈殿あり（沈殿＋飽和溶液）

(ii)　難溶性の塩（沈殿）

沈殿しない

・NH_4^+，アルカリ金属イオン

・強酸由来の陰イオン

NO_3^-

SO_4^{2-}（アルカリ土類金属イオン，Pb^{2+}は沈殿）

Cl^-（Pb^{2+}，Ag^+，Hg_2^{2+}は沈殿）

沈殿する

・OH^-，O^{2-}（アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンは溶解）

・弱酸由来の多価の陰イオン

CO_3^{2-}，$C_2O_4^{2-}$，SO_3^{2-}（NH_4^+，アルカリ金属イオンは溶解）

S^{2-}（イオン化傾向Al以上は溶解）

※いずれも強酸性にすると溶解（S^{2-}→イオン化傾向Sn以下は不溶）

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第13講　演習問題

1　以下の設問(1)と設問(2)に答えよ。

(1)　塩化銀の飽和水溶液の濃度を1.50×10^{-5}mol/L（25℃）としたとき，塩化銀の溶解度積$K_{sp(AgCl)}$を有効数字3桁で求めよ。

(2)　塩化銀の飽和水溶液1.00Lに塩化ナトリウム0.585gを加え，25℃で反応させた。この反応が平衡状態に達したとき，水溶液に残っている銀(I)イオンの濃度を有効数字3桁で求めよ。ただし，塩化ナトリウムの溶解ならびに反応にともなう水溶液の体積の変化は無視できるものとする。なお，塩化銀の溶解度積$K_{sp(AgCl)}$は設問(1)で求めた値を用いよ。

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

2　次の記述を読んで，後の各問いに答えよ。

硫化水素H_2Sは2価の酸で，その水溶液は弱酸性を示し，25℃では次のような電離平衡が成り立っている。ただし，K_1，K_2はそれぞれの電離定数である。

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-,\quad K_1=\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}=1.0\times10^{-7}\,[\text{mol/L}] \quad (1)$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-},\quad K_2=\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}=1.3\times10^{-14}\,[\text{mol/L}] \quad (2)$$

両式の反応を組み合わせると，その反応の電離定数Kは，次のように表される。

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-},\quad K=\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=1.3\times10^{-21}\,[(\text{mol/L})^2] \quad (3)$$

このような性質を有するH_2Sを，金属元素の陽イオンM^{2+}の水溶液に吹き込むと，いろいろな金属硫化物MSが沈殿する。水に溶けにくい金属硫化物は，ごくわずか溶けるだけで飽和溶液になる。溶けた金属硫化物はほぼ完全に電離しており，溶解平衡が成り立つ。この反応の平衡定数K_{MS}は次のように表される。

$$MS(\text{固}) \rightleftarrows M^{2+} + S^{2-},\quad K_{MS}=\frac{[M^{2+}][S^{2-}]}{[MS(\text{固})]} \quad (4)$$

ここで，飽和溶液では固体の濃度[MS(固体)]は一定とみなしてよいので，温度が一定ならば，水溶液中の金属イオンと硫化物イオンのモル濃度の積は，式(5)のように一定値となる。この一定値$K_{sp(MS)}$を溶解度積という。

$$[M^{2+}][S^{2-}]=K_{MS}[MS(\text{固})]=K_{sp(MS)} \quad (5)$$

銅(Ⅱ)イオン，鉛(Ⅱ)イオンおよび亜鉛(Ⅱ)イオンのそれぞれの金属イオンを含む水溶液に，H_2Sを吹き込んだときの$K_{sp(MS)}$の値(室温付近)を式(6)，(7)，(8)に示す。

$$K_{sp(CuS)}=[Cu^{2+}][S^{2-}]=6.5\times10^{-30}\,[(\text{mol/L})^2] \quad (6)$$
$$K_{sp(PbS)}=[Pb^{2+}][S^{2-}]=1.0\times10^{-26}\,[(\text{mol/L})^2] \quad (7)$$
$$K_{sp(ZnS)}=[Zn^{2+}][S^{2-}]=2.2\times10^{-18}\,[(\text{mol/L})^2] \quad (8)$$

1. 硫化水素の水溶液に関する以下の(1)～(4)の問いについて，正しい答えを{(ア)増加する　(イ)減少する　(ウ)変化しない}のうちから一つ選べ。
   (1)　硫酸銅(Ⅱ)溶液を加えるとCuSの沈殿を生じる。H_2Sの濃度はどうなるか。
   (2)　食塩を溶解するとHS^-の濃度はどうなるか。
   (3)　硫化ナトリウムを少量溶かすとH^+の濃度はどうなるか。
   (4)　硫化ナトリウムを少量溶かすとH_2Sの濃度はどうなるか。
2. 硫化水素の飽和水溶液の濃度を0.1mol/Lとするとき，
   (1)　この水溶液のH^+の濃度[mol/L]はいくらになるか。ただし，$K_1 \gg K_2$であるから，H^+は式(1)だけで考えてよい。
   (2)　この水溶液のS^{2-}の濃度[mol/L]はいくらになるか。

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

3. $K_{sp(MS)}$値から考えると，CuS，PbS，ZnSのうち，水に最も溶けやすい塩はどれか，化学式で答えよ。

4. Zn^{2+}を含む水溶液にH_2Sを吹き込んで飽和させたとき，水溶液のpH変化に対して，ZnSの沈殿はどうなるか，次の(イ)～(ハ)のうちから，正しいものを一つ選べ。ただし，温度は一定とする。

(イ) pHを下げていくと，沈殿が生じやすくなる

(ロ) pHを上げていくと，沈殿が生じやすくなる

(ハ) pHを変化させても，沈殿量に変化はない

5. 水1L中に，それぞれ1.0×10^{-8}molのCu^{2+}とPb^{2+}を含む混合溶液にH_2Sを吹き込み，S^{2-}濃度を1.0×10^{-19}mol/Lに保ったとき，溶液はどうなるか。次の(イ)～(ニ)のうちから，正しいものを一つ選べ。

(イ) CuSのみが沈殿する　　(ロ) PbSのみが沈殿する

(ハ) CuSとPbSが沈殿する　　(ニ) CuS，PbSともに沈殿しない

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第13講　確認テスト

1　つぎの文を読み，以下の各問いに答えなさい。

難溶性のハロゲン化銀(AgX：Xはハロゲン原子を表す)を水に入れ，よくかきまぜて飽和水溶液を調製すると，得られた飽和水溶液中の溶解度積($K_{sp}=[Ag^{+}][X^{-}]$)は，温度が変わらなければ一定の値である。下表は，ある温度における2種類のハロゲン化銀の溶解度積である。この温度に保って以下の問に示す実験を行った。

表　ハロゲン化銀の溶解度積

ハロゲン化銀	K_{sp}[mol^2/L^2]
AgCl	1.8×10^{-10}
AgBr	5.2×10^{-13}

問1　塩化銀の飽和水溶液に塩酸を加えていったところ，この飽和水溶液中の塩化物イオン濃度$[Cl^{-}]$が0.10mol/Lになった。このときの飽和水溶液の銀イオン濃度[mol/L]として適切な値をa～eの中から一つ選び，記号で答えなさい。

a.　1.8×10^{-10}　　b.　1.8×10^{-9}　　c.　1.8×10^{-8}　　d.　1.8×10^{-7}　　e.　1.8×10^{-6}

問2　塩化カリウム1.0×10^{-2}molと臭化カリウム1.0×10^{-4}molを含む混合水溶液が100mLあり，この水溶液に硝酸銀水溶液を少しずつ加えた。このときの沈殿生成の状況として適切な記述をa～eの中から一つ選び，記号で答えなさい。

a.　塩化銀が先に沈殿し始め，その後，塩化銀と臭化銀の沈殿が共に生成する

b.　臭化銀が先に沈殿し始め，その後，塩化銀と臭化銀の沈殿が共に生成する

c.　塩化銀と臭化銀が同時に沈殿し始める

d.　塩化銀の沈殿の生成が終了後，臭化銀が沈殿し始める

e.　臭化銀の沈殿の生成が終了後，塩化銀が沈殿し始める

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

テキスト解答

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第13講　演習問題

1
(1)　$2.25 \times 10^{-10}(\mathrm{mol/L})^2$
(2)　$2.25 \times 10^{-8}(\mathrm{mol/L})$

2
1. (1)　イ　(2)　ウ　(3)　イ　(4)　ア
2. (1)　$1.0 \times 10^{-4}(\mathrm{mol/L})$　(2)　$1.3 \times 10^{-14}(\mathrm{mol/L})$
3. ZnS
4. (ロ)
5. (イ)

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

確認テスト解答

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第13講　確認テスト

1　問1　b　　問2　b

【解説】

問1　飽和溶液では $[Ag^+][Cl^-]=K_{sp}$ が成立しているため，

$$[Ag^+]=\frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

$$=\frac{1.8\times10^{-10}}{0.1}$$

$$=\underline{1.8\times10^{-9}(mol/L)}$$

問2　$[Cl^-]=1.0\times10^{-2}\times\frac{1000}{100}$

$$=1.0\times10^{-1}\ (mol/L)$$

$$[Br^-]=1.0\times10^{-4}\times\frac{1000}{100}$$

$$=1.0\times10^{-3}\ (mol/L)$$

AgCl の沈殿が生じる瞬間の Ag^+ の濃度は，

$$[Ag^+]=\frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

$$=\frac{1.8\times10^{-10}}{1.0\times10^{-1}}$$

$$=1.8\times10^{-9}\ (mol/L)$$

AgBr の沈殿が生じる瞬間の Ag^+ の濃度は，

$$[Ag^+]=\frac{K_{sp}}{[Br^-]}$$

$$=\frac{5.2\times10^{-13}}{1.0\times10^{-3}}$$

$$=5.2\times10^{-10}\ (mol/L)$$

以上より，AgBr が先に沈殿し，その後 AgBr とともに AgCl が沈殿する。

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。